

ACAD PATENT

26 APR 2005

532,828

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/532828

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/042190 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: E21B 43/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011928

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2003 (28.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 52 010.0 6. November 2002 (06.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANGEL, Maximilian [DE/DE]; Bayernstr.12, 67105 Schifferstadt (DE). NEUBECKER, Karin [DE/DE]; Flomersheimer Str.36, 67227 Frankenthal (DE). STEIN, Stefan [DE/DE]; Julius Cäsar Str. 28, 55286 Wörrstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: VINYLACTAM COPOLYMERS USED AS GAS HYDRATE INHIBITORS

(54) Bezeichnung: VINYLACTAMCOPOLYMERISATE ALS GASHYDRATINHIBITOREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers as gas hydrate inhibitors, whereby these copolymers are synthesized from: 40 to 99.5 % by weight of at least one ethylenically unsaturated cyclic lactam A; 0.5 to 60 % by weight of monomers B having a solubility in water of less than 10 parts by weight of monomers in 100 parts by weight of water, and; 0 to 50 % by weight of other monomers C.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus 40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten, cyclischen Lactams A, 0,5 bis 60 Gew.-% Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 10 Gew.-%-Teilen Monomer in 100 Gew.-%-Teilen Wasser und 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren als Gashydratinhibitoren.

WO 2004/042190 A2



Vinyl lactam copolymerisate als Gashydratinhibitoren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus

40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten,
10 cyclischen Lactams A,

0,5 bis 60 Gew.-% Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 10 Gew.-Teilen Monomer in 100 Gew.-Teilen Wasser und

15 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C

als Gashydratinhibitoren.

Es ist bekannt, daß sich in Medien, die Gasmoleküle wie CO₂ oder
20 Kohlenwasserstoffe, z.B. C₁-C₄-Alkane, und Wasser enthalten, unter bestimmten Bedingungen Gashydrate, auch als Clathrathydrate bezeichnet, bilden können. Diese Gashydrate bestehen aus den genannten Gasmolekülen, die von einem "Käfig" aus Wassermolekülen umgeben sind. Solche Gashydrate treten auch in Wasser-enthalten-
25 den Erdöl- oder Erdgasgemischen auf und können so z.B. beim Transport zu Verstopfung der Pipelines führen.

Um dies zu verhindern, werden den Erdöl- oder Erdgasgemischen Gashydratinhibitoren zugesetzt.

30

Aus der WO 94/12 761, WO 95/32 356 und DE 19935063 sind polymere Additive zur Verhinderung von Clathrathydraten in flüssigen Systemen bekannt, die ein Comonomer mit einem Lactamring im Polymer aufweisen.

35

Aus DE-A-10010811 ist die Verwendung von Homo- und Copolymeren in Lösungsmitteln mit hohem Flammpunkt als Gashydratinhibitoren bekannt. Aus EP-A-795567 sind Copolymerisate von Vinyl lactamen mit hydrophoben Monomeren bekannt.

40

Es besteht ein Bedarf an verbesserten und gleichzeitig möglichst leicht herstellbaren und somit preisgünstigen Gashydratinhibitoren.

45 Insbesondere sollen die Gashydratinhibitoren noch bei möglichst tiefen Temperaturen die Bildung von Gashydraten verhindern.

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, geeignete Polymere für die Verwendung als Gashydratinhibitor zur Verfügung zu stellen, welche die Anforderungen in möglichst hohem Maße erfüllen.

5 Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden.

Monomere A sind in dem Copolymerisat vorzugsweise zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% vorhanden, ihr Anteil beträgt vorzugsweise maximal bis zu 99 Gew.-%, besond-
10 ers bevorzugt bis zu 95 Gew.-%.

Der Anteil der Monomeren B beträgt vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, übersteigt vorzugsweise nicht 40 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-%.

15

Eine Mitverwendung von Monomeren C ist im Rahmen der Erfindung nicht notwendig, der Anteil der Monomeren C liegt daher z.B. unter 20 Gew.-%, unter 10 Gew.-%, und insbesondere bei 0 Gew.-%.

20 Das als Gashydratinhibitor verwendete Copolymerisat ist beispielsweise vorzugsweise insgesamt aufgebaut aus

60 bis 99 Gew.-% A,
1 bis 40 Gew.-% B und
25 0 bis 39 Gew.-% C.

Besonders bevorzugt ist es aufgebaut aus

70 bis 90 Gew.-% A,
30 10 bis 30 Gew.-% B und
0 bis 20 Gew.-% C

und ganz besonders bevorzugt aus

35 78 bis 88 Gew.-% A und
12 bis 22 Gew.-% B.

Bei den Monomeren A handelt es sich um cyclische oder nicht-cyclische Lactame, bzw. Vinyl lactame. Als nicht-cyclische Vinyl-
40 lactame seien N-Vinylamide, insbesondere N-Vinyl-N-methylacetamid genannt.

Bei Monomeren A handelt es sich bevorzugt um cyclische Lactame, insbesondere um N-Vinyl-Caprolactam oder N-Vinylpyrrolidon oder
45 deren Gemische.

Besonders bevorzugt handelt es sich um N-Vinylpyrrolidon.

Bei Monomeren B handelt es sich um von Monomeren A verschiedene Monomere mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 10 Gew.-%
5 Teilen, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%-Teile, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%-Teil, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-%-Teil und insbesondere von weniger als 0,05 Gew.-%-Teilen in 100 Gew.-%-Teilen Wasser bei 21°C.

- 10 Monomere mit entsprechender Löslichkeit werden insbesondere ausgewählt aus C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylamiden, z.B. t-Butylacrylamid, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
15
20 Besonders bevorzugt handelt es sich um Monomere ausgewählt aus: C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten oder Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um C₁- bis C₈-Alkylacrylate oder C₁- bis C₈-Alkylmethacrylate, insbesondere C₂-C₈-Alkyl(meth)acrylate und besonders bevorzugt C₄-C₈-Alkyl(meth)acrylate insbesondere um n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat.
25

- 30 Als weitere von Monomeren A und B verschiedene Monomere C kommen beliebige andere Monomere in Betracht, z.B. auch Monomere mit funktionellen Gruppen, z.B. Carbonsäure-, Hydroxyl- oder Aminogruppen. Genannt seien z.B. Hydroxy(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäure oder Acrylamido-
35 methylpropansulfonsäure oder deren Salze.

Vorzugsweise werden die Copolymerisate in Form ihrer Lösung oder Dispersion verwendet.

- 40 Als Lösungsmittel in Betracht kommen Wasser, polare organische Lösemittel wie Alkohole, Carbonsäureester oder unpolare Lösungsmittel wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bevorzugt sind Lösemittel mit einem Flammpunkt größer 50°C, besonders bevorzugt größer 61°C und ganz besonders bevorzugt größer 100°C.
45

Der Flammpunkt wird nach DIN EN 22719 bestimmt.

Lösemittel mit einem Flammpunkt größer 61°C bzw. größer 100°C sind z.B. 1,2-Ethandiol (111°C) sowie 1,2-Propandiol (107°C).

5

Der K-Wert des Copolymerisats beträgt vorzugsweise 10 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 45 und ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 und insbesondere 22 bis 37 (gemessen an einer Lösung mit 5 Gew.-Teilen Copolymerisat auf 100 Gew.-Teile Ethanol bei 21°C).

10

Die Herstellung des Copolymerisats kann durch übliche Methoden der radikalischen Polymerisation erfolgen.

In Betracht kommen z.B. Emulsionspolymerisation oder Lösungspolymerisation.

Die Polymerisation kann in Gegenwart üblicher Radikalstarter wie Peroxide oder Azoverbindungen (Menge z.B. 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf Monomere) in einem Lösemittel ggf. unter Druck bei Temperaturen zwischen 50 bis 160°C durchgeführt werden. Auch die Anwesenheit von die Polymerisation regelnden Substanzen kann vorteilhaft sein. Die Monomeren können vorzugsweise im Zulaufverfahren während der Polymerisation zugeführt werden. Bei sehr stark unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere bieten sich auch Stufen-, Gradientenfahrweise oder für jedes Monomer getrennt gesteuerte Zulaufgeschwindigkeiten an.

Die Feststoffgehalte der erhaltenen Lösungen oder Dispersionen betragen im allgemeinen 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-%.

In einer besonderen Ausführungsform wird das Copolymerisat direkt in einem Lösungsmittel mit einem hohen Flammpunkt hergestellt, so dass die oben genannten, bevorzugt verwendeten Lösungen unmittelbar bei Herstellung erhalten werden.

Bei einem derartigen Herstellungsverfahren kann es erforderlich sein, einzelne Zusatzstoffe, z.B. den Initiator in einem anderen Lösemittel mit einem tieferen Flammpunkt als gewünscht zu lösen und einzusetzen.

Derartige Lösemittel können später z.B. durch Destillation entfernt werden.

Ein entsprechendes Verfahren ist z.B. in DE 10010811 beschrieben.

Die Copolymerisate bzw. ihre Lösungen oder Dispersionen werden als Gashydratinhibitoren verwendet.

Den Lösungen oder Dispersionen können für diese Verwendung weitere Zusatzstoffe zugesetzt werden.

In Betracht kommen z.B. weitere Lösemittel, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsregler, Stabilisatoren, andere Gashydratinhibitoren, Hilfsmittel zur Verhinderung von Agglomerationen, z.B. Antiagglomerants.

Geeignet sind die Copolymerisate bzw. ihre Lösungen oder Dispersionen insbesondere für Erdöl oder Erdgas; sie zeichnen sich aus durch hohe Wirksamkeit als Gashydratinhibitor auch bei tiefen Temperaturen und bei kleinen verwendeten Mengen.

Beispiele

Verwendete Polymere

- Polyvinylpyrrolidon, gelöst in Wasser, Feststoffgehalt 30 Gew.-%
- Polyvinylcaprolactam, gelöst in Ethylenglycol, Feststoffgehalt 40 Gew.-%
- Copolymerisat aus 80 Gew.-% Vinylpyrrolidon, 20 Gew.-% n-Butylacrylat, 40 gew.-%ige Lösung in Ethylenglycol

30

Herstellung des Copolymerisats:

		Konz.	phm
35	Vorlage 1080,00 g Ethylenglykol	100,00 %	54,82
	200,00 g Isopropanol	100,00 %	10,15
	40,00 g Vinylpyrrolidon	100,00 %	2,03
	120,00 g Zulauf 1		
40	Zulauf 01 800,00 g Ethylenglykol	100,00 %	40,61
	1530,00 g Vinylpyrrolidon	100,00 %	77,66
	400,00 g n-Butylacrylat	100,00 %	20,30
	Zulauf 02 200,00 g Isopropanol	100,00 %	10,15
45	40,00 g tert.-Butylperoxyethylhexanoat	98,00 %	1,99
	200,00 g Ethylenglykol	100,00 %	10,15

Die Vorlage wird auf 85°C Innentemperatur aufgeheizt. Dann wird bei 80°C 5 g Zulauf 2 zugegeben und 3 - 5 Minuten polymerisiert. Danach werden Zulauf 1 in 5 Stunden und Zulauf 2 in 6,5 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 2 wird noch 3
5 Stunden nachpolymerisiert. Flüchtige Anteile werden durch Vakuumdestillation entfernt. Feststoffgehalt 49,2 Gew.-%.

Die K-Werte der Polymeren sind in der Tabelle angegeben, sie werden an einer 5 gew.-%igen Polymerlösung in Ethanol bestimmt.

10

Verwendung als Gashydratinhibitor

Die Eignung der Polymeren als Gashydratinhibitor ergibt sich aus der Einfriertemperatur von Gemischen, welche die Polymeren ent-
15 halten.

Die "Einfrier-Temperatur" wurde nach der "Ball-Stop-Methode" analog der in Beispiel 1 der WO 95/32356 beschriebenen Testmethode gemessen.

20

Diese Methode bezieht sich auf zu prüfende Einfrierpunkte von Wasser/THF-Gemischen durch Zusatz verschiedener Polymere (Nachweis der Hydratbildung), die 0,5 %ig in einem Wasser/THF (81/19 Gew.-%)-Gemisch eingefroren werden.

25

zur Ermittlung des Einfrierpunktes verschiedener Polymere/(Wasser/THF)-Gemische sind folgende Gerätschaften, sowie Reagenzien nötig:

- 30 - Wasser/THF-Gemisch (81/19 Gew.-%)
- Temperierbad mit Kältemischung Wasser/Ethylenglykol (5/1)
- Constant-Rührer
- Halterung für Reagenzgläser (5 ml)
- Edelstahlkugeln zur besseren Durchmischung im Reagenzglas

35

Es wird eine 0,5 %ige Lösung des zu untersuchenden Polymers in Wasser/THF (81/19) hergestellt. Das Reagenzglas wird zu 2/3 gefüllt, mit einem Edelstahlkugeln versehen, verschlossen und in der Reagenzglashalterung befestigt. Die Messung wird bei 4°C Bad-
40 temperatur und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 upm gestartet und stündlich die Temperatur um 0,5°C erniedrigt bis die Probe eingefroren ist bzw. sich die Stahlkugeln im Reagenzglas nicht mehr bewegt. Parallel zu jeder Messung läuft eine Blindprobe.

45

Die Einfriertemperatur ist in der nachstehenden Tabelle angegeben. Je tiefer die Einfriertemperatur, um so besser in der Regel die Eignung als Gashydratinhibitor.

5		Polymer	K-Wert	Einfriertemperatur °C
		Ohne	-	4,0
		Polyvinylpyrrolidon	30	2,5
		Polyvinylcaprolactam	26	0,5
10		Erfindungsgemäßes Polymer (80 VP 20 nBA)	30,6	-1

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, aufgebaut aus
5 40 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Lactams A
- 0,5 bis 60 Gew.-% Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von
10 weniger als 10 Gew.-Teilen Monomer in 100 Gew.-Teilen Wasser (bei 21°C) und
- 0 bis 50 Gew.-% sonstigen Monomeren C
- 15 als Gashydratinhibitoren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat aufgebaut ist aus
- 20 60 bis 99 Gew.-% A
1 bis 40 Gew.-% B und
0 bis 39 Gew.-% C.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Monomeren C kleiner 5 Gew.-%
25 ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Lactam um N-Vinylpyrrolidon
30 handelt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Monomere B ausgewählt sind aus C1 bis C20
Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome ent-
35 haltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyl-
ethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder
zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
- 40 6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Monomeren B um C4 bis C8 Alkyl(meth)acrylate handelt.

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung oder Dispersion des Copolymerisats in Lösemitteln mit einem Flammpunkt größer 50°C verwendet wird.
- 5
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation in Lösemitteln mit einem Flammpunkt größer 50°C hergestellt wird.
- 10
9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymerisat einen K-wert von 10 bis 100 hat, gemessen in 5 Gew.-%iger Ethanol-Lösung bei 21°C.
- 15
10. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in Flüssigkeiten oder Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass diesen Flüssigkeiten oder Gasen Copolymerisate oder deren Lösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Gashydratinhibitoren zugesetzt werden.
- 20
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Flüssigkeiten oder Gasen um Erdöl oder Erdgas handelt.
- 25
12. Lösungen von Copolymerisaten, welche einen K-Wert von 10 bis 45 in 5 gew.-%iger Ethanol-Lösung bei 21°C haben, aufgebaut aus
- 30
- 40 bis 99,5 Gew. % mindestens eines ethylenisch ungesättigten, cyclischen Lactams A
- 0,5 bis 60 Gew. % Monomeren B mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 10 Gew. Teilen Monomer in 100 Gew. Teilen Wasser und
- 35
- 0 bis 50 Gew. % sonstigen Monomeren C,
- in Lösemitteln mit einem Flammpunkt größer 50°C.
- 40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

10/532828
International Application No.
PCT/EP 03/11928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 E21B37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/25798 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 23 December 1993 (1993-12-23) page 3, line 17 -page 4, line 7 page 6, line 6 - line 34	1-12
Y	US 6 103 820 A (SANNER AXEL ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) column 5, line 40 - line 50 column 1, line 59 -column 4, line 49 --- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2004

Date of mailing of the international search report

12/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11928

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; LEDERHOS J P ET AL: "Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates" Database accession no. EIX96273167331 XP002278057 abstract & CHEM ENG SCI;CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE APR 1996 PERGAMON PRESS INC, TARRYTOWN, NY, USA, vol. 51, no. 8, April 1996 (1996-04), pages 1221-1229,</p>	1-12
Y	<p>US 5 848 644 A (VELLY MARIE ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) column 3, line 20 -column 4, line 60</p>	1-12
A	<p>DE 100 59 816 C (CLARIANT GMBH) 18 April 2002 (2002-04-18) page 3 -page 4</p>	1-12
A	<p>US 5 723 524 A (WOLF PHILIP F ET AL) 3 March 1998 (1998-03-03) column 1, line 44 -column 3, line 16</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11928

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9325798	A	23-12-1993	AU 675227 B2 AU 4325993 A WO 9325798 A1	30-01-1997 04-01-1994 23-12-1993
US 6103820	A	15-08-2000	DE 19609864 A1 AT 219111 T CA 2199054 A1 CN 1163900 A ,B DE 59707456 D1 DK 795567 T3 EP 0795567 A2 ES 2177847 T3 JP 10001519 A PT 795567 T	18-09-1997 15-06-2002 13-09-1997 05-11-1997 18-07-2002 15-07-2002 17-09-1997 16-12-2002 06-01-1998 31-10-2002
US 5848644	A	15-12-1998	FR 2749774 A1 BR 9703586 A CA 2208567 A1 EP 0812977 A1 NO 972746 A	19-12-1997 01-09-1998 14-12-1997 17-12-1997 15-12-1997
DE 10059816	C	18-04-2002	DE 10059816 C1 WO 0244519 A1 EP 1339947 A1 NO 20032410 A US 2004030206 A1	18-04-2002 06-06-2002 03-09-2003 17-07-2003 12-02-2004
US 5723524	A	03-03-1998	AT 257138 T AU 4753597 A BR 9712727 A CA 2270998 A1 DE 69727076 D1 DK 946470 T3 EP 0946470 A1 JP 2001524138 T NO 992155 A WO 9819980 A1	15-01-2004 29-05-1998 26-10-1999 14-05-1998 05-02-2004 29-03-2004 06-10-1999 27-11-2001 04-05-1999 14-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11928

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 E21B37/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93/25798 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 23. Dezember 1993 (1993-12-23) Seite 3, Zeile 17 -Seite 4, Zeile 7 Seite 6, Zeile 6 - Zeile 34 ---	1-12
Y	US 6 103 820 A (SANNER AXEL ET AL) 15. August 2000 (2000-08-15) Spalte 5, Zeile 40 - Zeile 50 Spalte 1, Zeile 59 -Spalte 4, Zeile 49 --- -/-	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zimpfer, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11928

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; LEDERHOS J P ET AL: "Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates" Database accession no. EIX96273167331 XP002278057 Zusammenfassung & CHEM ENG SCI;CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE APR 1996 PERGAMON PRESS INC, TARRYTOWN, NY, USA, Bd. 51, Nr. 8, April 1996 (1996-04), Seiten 1221-1229,</p>	1-12
Y	<p>US 5 848 644 A (VELLY MARIE ET AL) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Spalte 3, Zeile 20 -Spalte 4, Zeile 60</p>	1-12
A	<p>DE 100 59 816 C (CLARIANT GMBH) 18. April 2002 (2002-04-18) Seite 3 -Seite 4</p>	1-12
A	<p>US 5 723 524 A (WOLF PHILIP F ET AL) 3. März 1998 (1998-03-03) Spalte 1, Zeile 44 -Spalte 3, Zeile 16</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9325798 A	23-12-1993	AU 675227 B2 AU 4325993 A WO 9325798 A1	30-01-1997 04-01-1994 23-12-1993
US 6103820 A	15-08-2000	DE 19609864 A1 AT 219111 T CA 2199054 A1 CN 1163900 A ,B DE 59707456 D1 DK 795567 T3 EP 0795567 A2 ES 2177847 T3 JP 10001519 A PT 795567 T	18-09-1997 15-06-2002 13-09-1997 05-11-1997 18-07-2002 15-07-2002 17-09-1997 16-12-2002 06-01-1998 31-10-2002
US 5848644 A	15-12-1998	FR 2749774 A1 BR 9703586 A CA 2208567 A1 EP 0812977 A1 NO 972746 A	19-12-1997 01-09-1998 14-12-1997 17-12-1997 15-12-1997
DE 10059816 C	18-04-2002	DE 10059816 C1 WO 0244519 A1 EP 1339947 A1 NO 20032410 A US 2004030206 A1	18-04-2002 06-06-2002 03-09-2003 17-07-2003 12-02-2004
US 5723524 A	03-03-1998	AT 257138 T AU 4753597 A BR 9712727 A CA 2270998 A1 DE 69727076 D1 DK 946470 T3 EP 0946470 A1 JP 2001524138 T NO 992155 A WO 9819980 A1	15-01-2004 29-05-1998 26-10-1999 14-05-1998 05-02-2004 29-03-2004 06-10-1999 27-11-2001 04-05-1999 14-05-1998